

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

A01N 59/16



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97108681.8

[45] 授权公告日 2004 年 1 月 14 日

[11] 授权公告号 CN 1134213C

[22] 申请日 1997.10.21 [21] 申请号 97108681.8

[71] 专利权人 蒋华德

地址 710016 陕西省西安市龙首北路西段 34 号

[72] 发明人 蒋华德 彭祥莲 蒋 澄

审查员 杨 明

[74] 专利代理机构 西安新思维专利事务所有限公司

代理人 徐 平

权利要求书 1 页 说明书 3 页

[54] 发明名称 含银杀菌剂的制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种含银杀菌剂的制备方法，其以银的氧化物为原料，加入蒸馏水后，搅拌并滴入浓酸，当 pH 值至 2~3.5 时，取澄清液加入过氧化氢，则得到含银离子的杀菌剂。本发明制作工艺简单，周期短，所制得的杀菌剂含银离子的价态及浓度均较高，杀菌能力强，适用范围广。

- 1、一种含银杀菌剂的制备方法，其特征在于，它的步骤为
 - ① 取银的氧化物，放入玻璃反应容器中，加入蒸馏水，
 - ② 用非金属搅棒的搅拌器搅拌15~60分钟后，逐滴加入浓酸之后，每搅拌10~60分钟，检测溶液的PH值，使PH值至2~3.5，
 - ③ 澄清至少2小时，倒出澄清液，
 - ④ 向反应容器中加入过氧化氢，则得到含高价银离子的杀菌剂。
- 2、如权利要求1所述的含银杀菌剂的制备方法，其特征在于，所述的银的氧化物为过氧化银 Ag_2O_2 或氧化银 Ag_2O 。
- 3、如权利要求1或2所述的含银杀菌剂的制备方法，其特征在于，所述的浓酸应满足下列条件
 - ① 在酸性介质中能溶解银的氧化物，
 - ② 能在加入过氧化氢后生成 $\text{H}_4\text{Ag}_2\text{O}_6$ 。
- 4、如权利要求3所述的含银杀菌剂的制备方法，其特征在于，所述的浓酸为浓硫酸、高氯酸、浓硝酸。
- 5、如权利要求4所述的含银杀菌剂的制备方法，其特征在于，所述的双氧水的浓度为1~30%。
- 6、如权利要求5所述的含银杀菌剂的制备方法，其特征在于，所述的搅拌时间为30分钟。

含银杀菌剂的制备方法

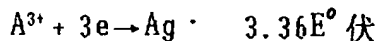
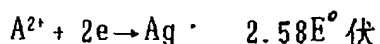
本发明涉及一种含银杀菌剂的制备方法。

银及其离子的杀菌、消毒性能，早已得到公认，而且更有无色、无气味、无毒、无刺激、高效、长效、广谱诸优点，古今中外亦均有应用记载。但现有含银杀菌剂在制备中尚存在诸多缺点或不足，其主要缺点是银离子的浓度及银离子的价态较低。如CN1149389公开的“一种含银的液态杀菌剂及其制备方法”它是用硝酸银与氢氧化钠按摩尔比1:1.5生成氧化银 Ag_2O ，其银为一价，反应式为 $2\text{Ag}^+ + 2\text{OH}^- = 2\text{AgOH} = \text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ 再把干燥后褐黑色的 Ag_2O 溶于含0.11%过硫酸盐的去离子水中，经12小时搅拌、12小时陈化，配成含银离子500PPm的杀菌剂。其主要缺点如下：

- 1、杀菌剂中带入0.074%约0.01N的硫酸盐 K_2SO_4 ，增加了杀菌剂的苦涩味，当用于漱口液中时，口腔感觉不佳。
- 2、产品中的银离子为一价，杀菌能力较弱。
- 3、生产周期较长，工艺复杂，成本较高。
- 4、杀菌剂中，银离子浓度低，一般小于0.1%，即1000PPm，且难以制得更高浓度的杀菌剂，适用范围会受到限制。

本发明的目的在于避免上述现有技术中的不足之处，而提供一种生产工艺简单、合理，周期短，所制得的杀菌剂含银离子价态及浓度均较高，杀菌能力强，应用范围更广的含银杀菌剂的制备方法。

银离子的杀菌机理是利用其氧化性的阳电荷电位



高价态的银离子其杀菌能力强于低价态的银离子。利用银离子的阳电荷吸住载有阴电荷的细菌，吸附的银离子迅速渗透并与蛋白质结合，形成蛋白银，也叫变性蛋白，则细菌因正常组织被破坏而死亡。

本发明的目的可通过以下措施来达到，

一种含银杀菌剂的制备方法，其特殊之处在于，它的步骤为，

- ① 取银的氧化物，放入玻璃反应容器中，加入蒸馏水，
- ② 用非金属搅拌棒的搅拌器搅拌15~60分钟后，逐滴加入浓酸之后，每搅拌10~60分钟，检测溶液的PH值，使PH值至2~3.5，
- ③ 澄清至少2小时，倒出澄清液，
- ④ 向反应容器中加入过氧化氢，则得到含高价银离子的杀菌剂。

本发明银的氧化物可为过氧化银 Ag_2O_2 或氧化银 Ag_2O 等。

本发明浓酸以满足下列条件为宜，

- ① 在酸性介质中能溶解银的氧化物，
- ② 能在加入过氧化氢后生成 $\text{H}_4\text{Ag}_2\text{O}_6$ 。

本发明的浓酸可为浓硫酸、高氯酸、浓硝酸等。

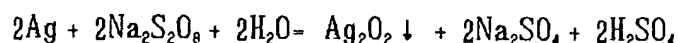
本发明双氧水的浓度可为1~30%。

本发明的搅拌时间以30分钟为宜。

下面将结合实施例对本发明作进一步详述，

采用本发明方法制取杀菌剂，其所用的过氧化银 Ag_2O_2 可直接采用市售的过氧化银，亦可自行制备下面为过氧化银的较佳制备方法之一，

- 1、取25%过硫酸钠 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液400毫升，
- 2、将下端安装了银制搅拌叶的搅拌器放入过硫酸钠溶液中，在避光处搅拌4~7小时，得到黑色过氧化银沉淀物，其反应式为



- 3、将过氧化银沉淀物进行过滤、洗涤、干燥，得到干燥的过氧化银。

在上述制备过氧化银方法中，以采用过硫酸钠为最佳，亦可采用过硫酸钾等其它过硫酸盐。过氧化银 Ag_2O_2 的结构式为： $\text{Ag}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{O}}}-\text{Ag}$ ，它由一个三价银离子和一个一价银离子组成。

采用本发明方法制取消毒剂的步骤，

- 1、取10克过氧化银 Ag_2O_2 ，放入1000毫升的烧杯中，加蒸馏水1000毫升，
- 2、用非金属搅拌棒的搅拌器先搅拌15分钟~1小时，以后每搅拌15分钟~1小时，加入一滴浓硫酸，加入约4~5次，约0.1ml，测溶液的PH值及银离子浓

度，上述搅拌时间以半小时为佳，当溶液PH值为2~3，再加入1毫升30%过氧化氢，即双氧水，继续搅拌半小时，澄清至少2小时。得到含银离子杀菌剂的母液，其反应式为： $\text{Ag}_2\text{O}_2 + 4\text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_4\text{Ag}_2\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O} + 2(\text{O})$

采用氧化银 Ag_2O 时，其反应式为： $\text{Ag}_2\text{O} + 4\text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_4\text{Ag}_2\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O} + (\text{O})$ ，此杀菌剂中的银离子为四价银离子。

在上述制备杀菌剂的过程中，以采用过氧化银 Ag_2O_2 为最佳，亦可采用 Ag_2O 用于调节PH值的浓硫酸，亦可采用浓硝酸、高氯酸、冰乙酸等浓酸，以高氯酸为最佳。所用浓酸应具备下述条件，

- 1、在酸性介质中能助溶 Ag_2O_2 ，
- 2、能在加入过氧化氢 H_2O_2 后生成 $\text{H}_4\text{Ag}_2\text{O}_6$ 。

采用高氯酸制取杀菌剂的步骤，

- 1、取10克 Ag_2O_2 于1000ml烧杯中，用搅拌器搅拌，
- 2、先搅拌10分钟左右，逐滴滴入浓高氯酸，调节PH值至2，然后，每隔10分钟检测一次PH值，若PH值大于3时，再加入2滴高氯酸，再搅拌1小时，
- 3、继续搅拌半小时后，逐滴滴入30%过氧化氢约0.5ml，再搅拌半小时后静置，澄清后取清液作为母液，
- 4、用蒸馏水稀释为所需浓度。原液中余下的黑色过氧化银沉淀，可作下一制作流程用。

采用浓硝酸调节PH值至3，其方法步骤同前。采用冰乙酸，则无需加入过氧化氢，PH值调至3.5为宜。

在实际生产中，一般应先制取母液，再将母液用蒸馏水稀释至所需浓度。

本发明与现有技术相比具有如下优点，

- 1、生产工艺简单、合理，周期短，成本低。
- 2、所制得的杀菌剂含银离子价态高，一般为 Ag^{3+} 、 Ag^{4+} ，其杀菌能力增强。
- 3、可配制出含银离子浓度较高的杀菌剂，其可杀灭菌种增加，应用范围也扩大了。
- 4、不含硫酸盐，减低了苦涩味。